

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO–TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANE NA BAZI  $\text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$  s  
udjelom nanočestica  $\text{ZnO}$  0.2, 0.4, 0.6%**

**ZAVRŠNI RAD**

**IVA DEŠPOJA**

**Matični broj: 306**

**Split, rujan 2018.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANE NA BAZI  $\text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$  s  
udjelom nanočestica  $\text{ZnO}$  0.2, 0.4, 0.6%**

**ZAVRŠNI RAD**

**IVA DEŠPOJA**

**Matični broj: 306**

**Split, rujan 2018.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**

**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**UNDERGRADUATE STUDY IN CHEMISTRY**

**TESTING OF THE MEMBRANE RESPONSES MADE OF  $\text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$  with ZnO nanoparticles fractions of 0.2, 0.4, 0.6 %**

**BACHELOR THESIS**

**IVA DEŠPOJA**

**Parent number: 306**

**Split, September 2018**



# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu  
Prediplomski studij kemije

**Znanstveno područje:** prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** kemija

**Tema rada** je prihvaćena na 3. sjednici Vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta održanoj 29. studenog 2017.

**Mentor:** doc. dr. sc. Ante Prkić

**Pomoć pri izradi:** mag. chem. Andrea Sedlar

### ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANE NA BAZI $\text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ s udjelom nanočestica $\text{ZnO}$ 0.2, 0.4, 0.6%

Iva Dešpoja, 306

**Sažetak:** Ispitan je odziv ionsko–selektivnih membrana na srebrove i kloridne ione pri  $\text{pH} = 1$  i  $\text{pH} = 2$ . Svako je mjerenje ponovljeno dva puta. Ispitivanje odziva izvršeno je potenciometrijski zbog jednostavnosti metode, niske cijene i praktičnosti. Selektivnost metode povećana je promjenom reakcijskih uvjeta, odnosno promjenom  $\text{pH}$  otopine uzorka.

Membrane su se ispitivale na odziv na osnovne ione (kloridne i srebrove ione) u elektrokemijскоj ćeliji koristeći otopine srebrovog nitrata i perklorne kiseline metodom slijednog razrjeđivanja. Za svako mjerenje zabilježeno je vrijeme potrebno za uspostavu stabilnog potencijala. Razrjeđivanje je trajalo dok razlika između dvaju mjerenja nije iznosila 1-2 mV.

**Ključne riječi:** potenciometrija, kloridni ioni, srebrovi ioni, membranske ionsko-selektivne elektrode

**Rad sadrži:** 40 stranica, 18 slika, 8 tablica, 6 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol - član
3. Doc. dr. sc. Ante Prkić – mentor

**Datum obrane:** 27. rujna 2018.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.**

## BASIC DOCUMENTATION CARD

### BACHELOR THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Undergraduate study in chemistry, orientation: Chemistry**

**Scientific area:** nature science

**Scientific field:** chemistry

**Thesis subject** was approved on 3<sup>rd</sup> meeting of Council of Faculty of Chemistry and Technology held on November 29<sup>th</sup> 2017

**Mentor:** doc. dr. sc. Ante Prkić

**Technical assistance:** mag. chem. Andrea Sedlar

### **TESTING OF THE MEMBRANE RESPONSES MADE OF Ag<sub>2</sub>S:AgCl:PTFE = 1:1:2 with ZnO nanoparticles fraction of 0.2, 0.4, 0.6 %**

Iva Dešpoja, 306

**Abstract:** The main purpose of this thesis is testing the response of ion-selective membranes on silver and chloride ions in pH = 1 and pH = 2. Each measurement was repeated two times. The potentiometric method was used to test the response because of its simplicity, low cost and practicality. The selectivity of the method is increased by changing the reaction conditions such as the pH of the sample solution.

Membrane electrodes are tested for response on primary ions (chloride and silver ions) in electrochemical cell by using silver nitrate and perchloric acid solution using sequential dilution method. For each measurement it was recorded time required for establishing stable potential. Dilution was made until the potential difference between two measurements reached about 1-2 mV.

**Keywords:** potentiometry, chloride ions, silver ions, membrane ion-selective electrode

**Thesis contains:** 40 pages, 18 figures, 8 tables, 6 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee:**

1. Izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović – predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol - član
3. Doc. dr. sc. Ante Prkić - mentor

**Defence date:** September 27<sup>th</sup> 2018

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited** in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35





*Završni rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko –  
tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ante Prkića u  
lipnju 2018. godine.*

## **ZAHVALA**

*Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Anti Prkiću na predložnoj temi,  
stručnoj pomoći i savjetima tijekom izrade završnog rada.*

*Također, hvala Andrei Sedlar, mag.chem., koja je u svakome trenutku bila  
spremna odgovoriti na sve nejasnoće i upite tijekom provedbe  
eksperimentalnog dijela.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak završnog rada je testiranje membrana za ionsko selektivne elektrode na srebrove i kloridne ione te utvrđivanje moguće praktične primjene pri  $\text{pH} = 1$  i  $\text{pH} = 2$ .

Mjereni su potencijali testiranja odziva triju membrana (M95; M97; M99) s nanočesticama cinkovog oksida. Na temelju izmjerenih potencijala konstruirani su grafovi odziva pojedine membrane.

## SAŽETAK

Izvršeno je ispitivanje odziva ionsko-selektivnih membrana na srebrove i kloridne ione pri  $\text{pH} = 1$  i  $\text{pH} = 2$ . Svako je mjerenje ponovljeno dva puta. Ispitivanje odziva izvršeno je potenciometrijski zbog jednostavnosti metode, niske cijene i praktičnosti. Selektivnost metode povećana je promjenom reakcijskih uvjeta kao što je  $\text{pH}$  otopine uzorka.

Membrane su se ispitivale na odziv na osnovne ione (kloridne i srebrove ione) u elektrokemijskoj ćeliji koristeći otopine srebrovog nitrata i perklorne kiseline metodom slijednog razrjeđivanja. Za svako mjerenje zabilježeno je vrijeme potrebno za uspostavu stabilnog potencijala. Razrjeđivanje je trajalo dok razlika između dvaju mjerenja nije iznosila 1-2 mV.

## SUMMARY

The main purpose of this thesis is testing the response of ion-selective membranes on silver and chloride ions in  $\text{pH} = 1$  and  $\text{pH} = 2$ . Each measurement was repeated two times. The potentiometric method was used to test the response due to its simplicity, low cost and practicality. The selectivity of the method is increased by changing the reaction conditions such as the  $\text{pH}$  of the sample solution.

Membrane electrodes are tested for response on primary ions (chloride and silver ions) in electrochemical cell by using silver nitrate and perchloric acid solution using sequential dilution method. For each measurement it was recorded time required for establishing stable potential. Dilution was made until potential difference between two potential measurements was 1-2 mV.

## Sadržaj

Uvod .....	1
1. Opći dio .....	2
1.1. Potencijometrija .....	4
1.1.1. Referentne elektrode .....	6
1.1.2. Elektrolitni most .....	10
1.1.3. Indikatorske elektrode .....	10
1.1.3.1. Metalne (kovinske) elektrode .....	11
1.1.3.2. Membranske elektrode .....	14
2. Eksperimentalni dio .....	4
2.1. Oprema i reagensi .....	21
2.2. Priprema otopina .....	22
2.3. Postupak rada .....	25
2.4. Rezultati .....	26
3. Rasprava .....	22
4. Zaključak .....	35
5. Literatura .....	38

Uvod

Elektroanalitičke metode temeljene na mjerenju potencijala nazivaju se potenciometrijskim metodama. Potenciometrijska metoda određivanja predstavlja metodu kemijske analize zasnovanu na mjerenju potencijala indikatorske elektrode uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom koji sadrži ispitivanu ionsku vrstu. Razlika potencijala između elektroda ćelije mjeri se pomoću potenciometara s velikom ulaznom impedancijom.

U ovom je radu korištena potenciometrijska metoda određivanja srebrovih ( $\text{Ag}^+$ ) kationa i kloridnih ( $\text{Cl}^-$ ) iona. Analit je moguće mjeriti u širokom koncentracijskom području a selektivnost se može povećati promjenom reakcijskih uvjeta kao što su pH otopine uzorka, dodatak kompleksirajućeg sredstva, redoks reagensa i slično. Kombinacijom je moguće razviti brzu, jednostavnu i selektivnu potenciometrijsku metodu za određivanje različitih analita, u ovom slučaju srebrovih kationa i kloridnih iona.



## 1. Opční dio

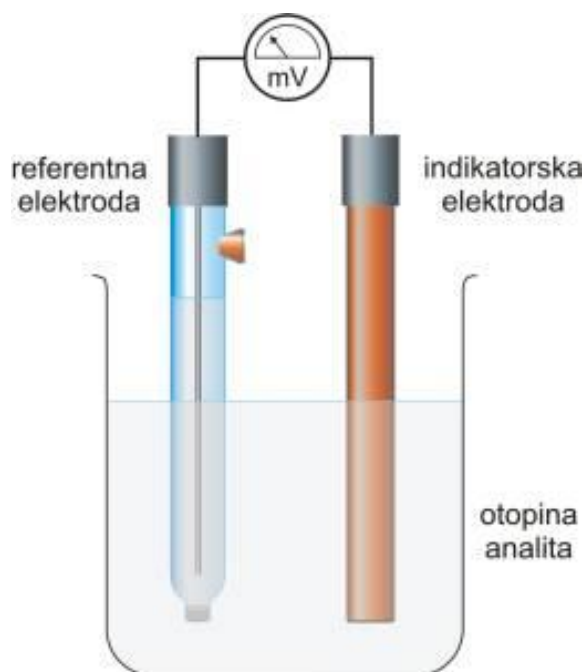
## 1.1. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz prisutne ravnotežne uvjete. Mjerenje napona ćelije provodi se bestrujno, odnosno uz protjecanje struje čija jakost nema mjerljiv utjecaj na stanje ravnoteže na elektrodama. Razlika potencijala mjeri se između dviju elektroda, indikatorske i referentne. Indikatorska i referentna elektroda uronjene su u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom, što nazivamo elektrokemijski članak. U većini članaka elektrode su uronjene u različite otopine koje su odvojene kako bi se spriječila izravna reakcija između reaktanata. Odvajanje se najčešće vrši pomoću elektrolitnog mosta. Mjerena razlika potencijala između dviju ćelija zove se elektrodni potencijal. Standardni elektrodni potencijal odredi se mjerenjem relativnih elektrodnih potencijala pri standardnim uvjetima u odnosu na potencijal referentne elektrode čiji potencijal ne ovisi o aktivitetima molekulskih vrsta te se isti ne mijenja tijekom mjerenja. Najpoznatija referentna elektroda je standardna vodikova elektroda (SVE) za koju je dogovorno uzeta vrijednost standardnog redukcijskog potencijala  $E = 0,00\text{V}$ . SVE djeluje kao katoda ili anoda ovisno o polučlanku s kojim je spojena. Posljedica toga je da se ukupni potencijal svakoga galvanskog članka koji sadrži standardnu vodikovu elektrodu pripisuje drugoj elektrodi.<sup>3</sup>

### Prikaz jednostavnog elektrokemijskog članka:

indikatorska elektroda | otopina 1 || elektrolitni most || otopina 2 | referentna elektroda<sup>3</sup>

Elektrokemijske članke dijelimo na galvanske i elektrolitičke. Galvanske i elektrolitičke članke možemo podijeliti na reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne). Reakcije na elektrodama kod galvanskih članaka teku spontano, čime nastaje tok elektrona s anode na katodu preko vanjskog vodiča. Kemijska se energija spontano pretvara u električnu. Kod elektrolitičkog članka potreban je vanjski izvor električne energije. Reakcija elektrolitičkog članka obrnuta je od reakcije galvanskog članka. Reverzibilni članci su članci kod kojih dolazi do promjene toka elektrona kada se kada se promjeni smjer elektrokemijske reakcije. Kod ireverzibilnih članaka promjena smjera struje dovodi do potpuno različitih reakcija na elektrodama.<sup>3</sup>



**Slika 1.** Jednostavni prikaz elektrokemijskog članka<sup>6</sup>

Referentna elektroda je polučlanak s točno određenim elektrodnim potencijalom  $E_{ref}$  koji ne ovisi o koncentraciji analita ni o koncentracijama drugih iona prisutnih u otopini. Referentna se elektroda u potenciometrijskim mjerenjima uvijek označuje kao anoda.<sup>1</sup>

Indikatorska elektroda uronjena u otopinu analita razvija potencijal  $E_{ind}$  koji ovisi o aktivitetu analita. Većina indikatorskih elektroda korištenih u potenciometriji daje visoko selektivan odaziv na ispitivane ione.<sup>1</sup>

### 1.1.1. Referentne elektrode

Referentne elektrode koriste se kao standardi prema kojima se mjeri potencijal indikatorskih elektroda ili prema kojima se regulira vanjski napon koji se dovodi na indikatorsku elektrodu. Potencijal referentne elektrode je poznat, stalan i potpuno neovisan o koncentraciji otopine analita. Pri prolasku malih struja ova elektroda mora zadržavati konstantan potencijal. Također, mora biti jednostavna za izradu i upotrebu. Najpoznatije referentne elektrode su standardna vodikova elektroda (SVE), elektroda srebro/srebrov klorid i kalomelova elektroda.<sup>3</sup>

Standardna vodikova elektroda rijetko se upotrebljava kao referentna elektroda za potenciometrijska mjerenja zbog složenosti same primjene. Pored elektroda srebro/srebrov klorid i kalomelove elektrode u modernim laboratorijima se danas često koristi i posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektrode tzv. dvospojna referentna elektroda (eng. Double Junction Reference Electrode, DJRE).<sup>3</sup>

Glavna karakteristika ovog tipa elektroda je to što se ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrova klorida nalazi u unutrašnjosti elektrode a s vanjskom je otopinom povezana preko vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit. Drugi je elektrolit u kontaktu s ispitivanom otopinom preko poroznog elektrolitskog mosta. Elektrolitni most služi za nesmetan tok struje između dvaju polučlanaka. Otopina u vanjskom omotu referentne elektrode gradi solni most između unutrašnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine čime se onemogućava kontaminacija unutrašnje otopine s ionima iz ispitivane otopine.<sup>3</sup>

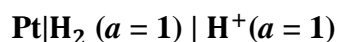


**Slika 2.** Dvospojna referentna elektroda<sup>6</sup>

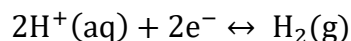
### *Standardna vodikova elektroda*

Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda sastavljena od elektrode od spužvaste platine uronjene u otopinu vodikovih iona aktiviteta  $a = 1$ , kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa. Otopina se održava zasićena vodikom tako da se plin pod stalnim tlakom propušta na površinu elektrode. Platina ne sudjeluje u elektrokemijskoj reakciji i služi samo kao mjesto na koje se prenose elektroni.<sup>3</sup>

### *Standardna vodikova elektroda*



Polureakcija zbog koje nastaje potencijal na elektrodi je:

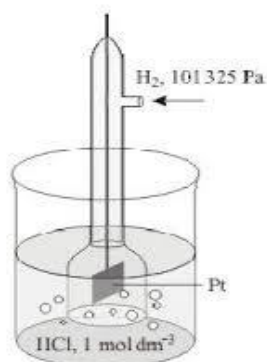


Potencijal prikazujemo kao:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2(\text{g})}}{(a_{\text{H}^+})^2}$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \ln \frac{a_{\text{H}_2(\text{g})}}{(a_{\text{H}^+})^2}$$

Dogovorom je uzeto da potencijal redukcije vodika na standardnoj vodikovoj elektrodi pri svim temperaturama iznosi 0,000 V. Standardni potencijal neke elektrode definiran je kao standardna elektromotorna sila članka u kojoj je jedna elektroda standardna vodikova elektroda.<sup>3</sup>

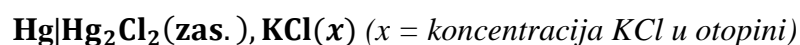


**Slika 3.** Standardna vodikova elektroda<sup>6</sup>

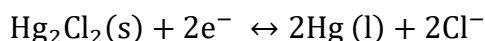
## Kalomelova elektroda

Kalomelova se elektroda najčešće koristi kao referentna elektrona jer ju je lako pripremiti tako da uvijek ima točno određeni potencijal. U unutrašnjoj cijevi elektrode nalazi se pasta od žive, kalomela (kalomel je trivijalni naziv za živin (I) klorid,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) i otopine kalijeva klorida u koju je uronjena platinska žica. Pasta se s otopinom kalijevog klorida u vanjskoj cijevi povezuje pomoću malog otvora na dnu. Veza s otopinom analita ostvarena je preko sinterirane pločice, poroznog stakla ili porozne vlaknaste britve.<sup>3</sup>

### Kalomelova elektroda



Elektrodna reakcija polučlanka je:

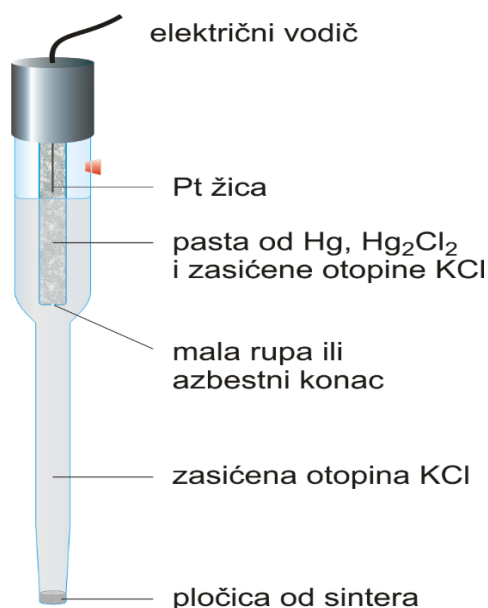


Potencijal prikazujemo kao:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Hg(l)}}^2 \times a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \log a_{\text{Cl}^-}^2$$

Elektrodni potencijal zasićene kalomelove elektrode iznosi 0,244V pri temperaturi od 25°C.<sup>3</sup>

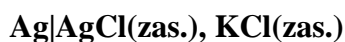


Slika 4. Zasićena kalomelova elektroda<sup>6</sup>

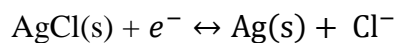
## *Elektroda srebro/srebrov klorid*

Elektroda srebro/srebrov klorid jedna je od najčešće korištenih referentnih elektroda zbog svoje stabilnosti, jednostavnosti, niske cijene i neotrovnosti. Elektroda se sastoji od srebrne žice presvučene tankim slojem srebrova (I) klorida uronjene u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije i zasićenog srebrovim kloridom.<sup>3</sup>

### **Elektroda srebro/srebrov klorid**



Elektrodna reakcija polučlanka je:

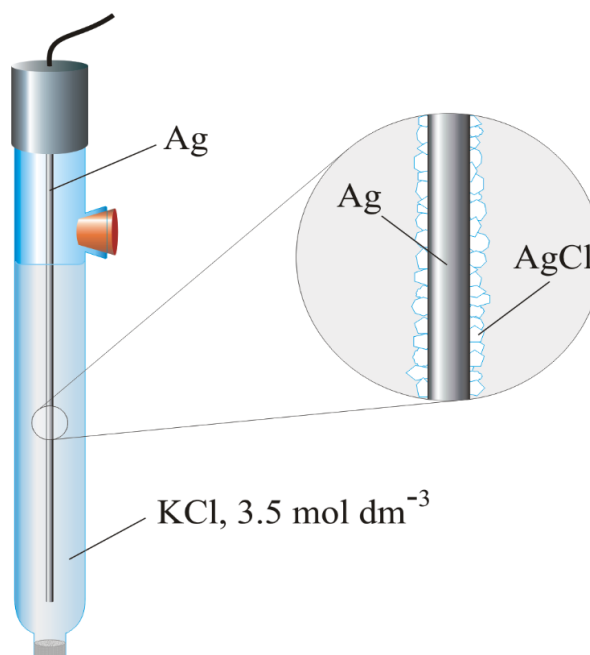


Potencijal prikazujemo kao:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}(\text{s})} \times a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$$

$$E = E^0 - 0,0592 \log(a_{\text{Cl}^-})$$

Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid je temperaturno i koncentracijski ovisan, a pri temperaturi od 25 °C iznosi 0,199 V.<sup>3</sup>



**Slika 5.** Elektroda srebro/srebrov klorid<sup>6</sup>

### 1.1.2. Elektrolitni most

Elektrolitni most se koristi kako bi spriječio miješanje radne otopine s otopinom u referentnoj elektrodi, odnosno da bi se zatvorio električni krug. Otopine moraju biti povezane vodljivim medijem koji s jedne strane omogućuje protok iona između elektroda, a s druge strane ne dozvoljava miješanje elektrolita. Koncentracija elektrolita u mostu mora biti velika radi što bolje vodljivosti i mora sadržavati ione približno jednake pokretljivosti kako bi difuzijski potencijal bio što manji. Najjednostavniji oblik elektrolitnog mosta je U-cijev sastavljena od inertne otopine elektrolita čiji ioni ne reagiraju s ostalim ionima iz otopine ili pak s elektrodama.<sup>4</sup>

### 1.1.3. Indikatorske elektrode

Idealna indikatorska elektroda daje brz i ponovljiv odaziv na promjene koncentracije iona ili skupine iona analita. Indikatorske elektrode korištene u potenciometriji razvrstavamo na temelju razlike u načinu nastanka potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina. Elektrokemijska reakcija na površini elektrode dovodi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini a time i razlike potencijala između elektrode i otopine koja je s njom u kontaktu.<sup>3</sup>

Dvije su temeljne vrste indikatorskih elektroda:

- a) Metalne (kovinske) elektrode
- b) Membranske (selektivne) elektrode

Kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda – otopina posljedica je redoks reakcije na samoj elektrodi.<sup>3</sup>

Kod membranskih elektroda potencijal proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcija prijelaza iona ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana – ispitivana otopina.<sup>3</sup>



### 1.1.3.1. Metalne (kovinske) elektrode

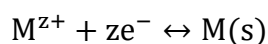
Metalne indikatorske elektrode dijele se na:

- a) elektrode I. reda
- b) elektrode II. reda
- c) elektrode III. reda
- d) inertne metalne elektrode za redoks sustave

#### a) Elektrode I. reda

Elektrode I. reda su čisti metali (kovine) koji se nalaze u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationima. Tako se ponašaju slijedeći metali: bizmut, bakar, cink, kadmij, olovo, srebro, kositar, talij i živa. Korištenje cinka kao elektrode I. reda je ograničeno iz razloga što u kiselim otopinama dolazi do njegova otapanja.<sup>3</sup>

Na aktivnoj površini kovinske elektrode na kojoj je uspostavljena dinamička ravnoteža između metala i njegovih iona javlja se potencijal koji je za redoks sustav prikazan jednadžbom:



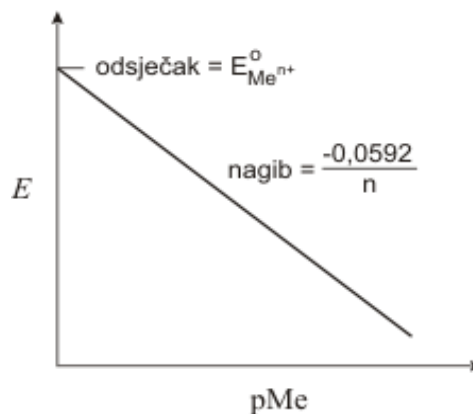
Potencijal se računa prema izrazu:

$$E = E^0_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} = E^0_{\frac{M^{n+}}{M(s)}} + \frac{0,0592}{n} \log a_{M^{n+}}$$

U razrijeđenim otopinama umjesto  $a_{M^{n+}}$  može se uzeti koncentracija  $[M^{n+}]$ , pa elektrodni potencijal pišemo kao:

$$E_{\text{ind}} = E^0_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0,0592}{n} \text{pM}$$

Povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem koncentracije negativniji. Nagib kod nekih metala odstupa od idealnog, što se može pripisati deformacijama u kristalnoj strukturi ili prisutnosti tankog sloja oksida na površini.<sup>3</sup>

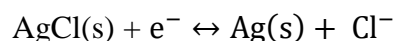


**Slika 6.** Linearna ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda<sup>3</sup>

*b) Elektrode II. reda*

Kovinske elektrode II. reda ne upotrebljavaju se samo kao indikatorske elektrode za svoje vlastite katione, već i za određivanje aniona koji s kationom kovine tvore slabo topljive taloge ili stabilne komplekse. Primjer takvih elektroda su prethodno spomenute kalomelova i Ag/AgCl elektroda. Srebrna elektroda uronjena u zasićenu otopinu slabo topljivog srebrovog klorida pokazuje reproducibilnu promjenu potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnog iona u otopini.<sup>3</sup>

Elektrodna reakcija u tom slučaju je:



Gdje je  $E^0_{\text{AgCl}} = 0,222 \text{ V}$

Aktivitet srebrovih iona jednak je:  $a_{\text{Ag}^+} = \frac{K^0_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^-}}$

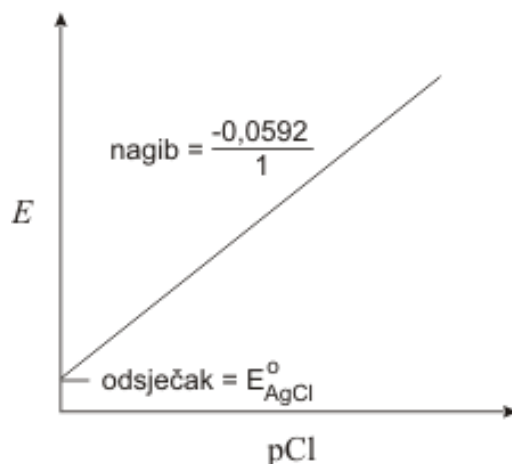
Potencijal elektrode prema Nernstovoj jednadžbi jednak je:

$$E_{\text{ind}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}} + 0,0592 \log \frac{K^0_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

odnosno

$$E_{\text{ind}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}} - 0,0592 \log [\text{Cl}^-] = 0,222 + 0,0592 \text{pCl}$$

U otopini zasićenoj srebrovim kloridom, srebrna elektroda može poslužiti kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione.<sup>3</sup>



**Slika 7.** Linearna ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode II. reda<sup>3</sup>

#### c) Elektrode III. reda

Kod kovinskih elektroda III. reda uspostavljena je dinamička ravnoteža između metala i dvije teško topljive soli s njihovim zajedničkim ionom ili između metala i dva stabilna kompleksa sa zajedničkim ligandom. Elektrodni potencijal ovih elektroda je u funkciji koncentracije nekog iona, ali ne iona metala od kojeg je elektroda načinjena. Potencijal ovisi o koncentraciji njihovog iona u otopini, a ta je koncentracija kontrolirana koncentracijom zajedničkog iona ili liganda čija je koncentracija opet u ovisnosti o koncentraciji drugog iona. Ove su elektrode nestabilne i tromе što je posljedica niza ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego se dobije stabilni potencijal. Primjer elektrode III. reda je živina elektroda.<sup>3</sup>

#### d) Inertne metalne elektrode za redoks sustave

Inertne redoks elektrode su elektrode načinjene od ugljika ili plemenitih metala kao što su platina, zlato ili paladij, koji ne sudjeluju u reakciji već prenose elektrone drugog redoks sustava. Njihov je standardni elektrodni potencijal jako pozitivan te uronjene u otopinu poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks sustava u otopini.<sup>3</sup>

### 1.1.3.2. Membranske elektrode

Selektivno membranske elektrode su potenciometrijski osjetilne naprave koje detektiraju promjenu aktiviteta samo jedne molekulske ili ionske vrste prisutne u otopini. Razlika potencijala na dodirnoj površini elektrode i otopine posljedica je zamjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane. Na dodirnoj površini dviju elektrolitnih otopina nastaje difuzijski potencijal kao posljedica razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju otopina. Pritom kroz dodirnu površinu difundiraju svi ioni prisutni u jednoj odnosno drugoj otopini.<sup>3</sup>

Pretpostavimo li da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno pomoću idealne membrane, razlika se potencijala na membrani ( $E_m$ ) pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža na graničnoj površini iskazuje relacijom:

$$E_m = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{a_j}{a_{ir}}$$

$a_j$  – aktivitet iona na jednoj strani

$a_{ir}$  – aktivitet iona na drugoj strani

Pretpostavimo li da je  $a_{ir}$  konstantan,  $E_m$  možemo prikazati kao:

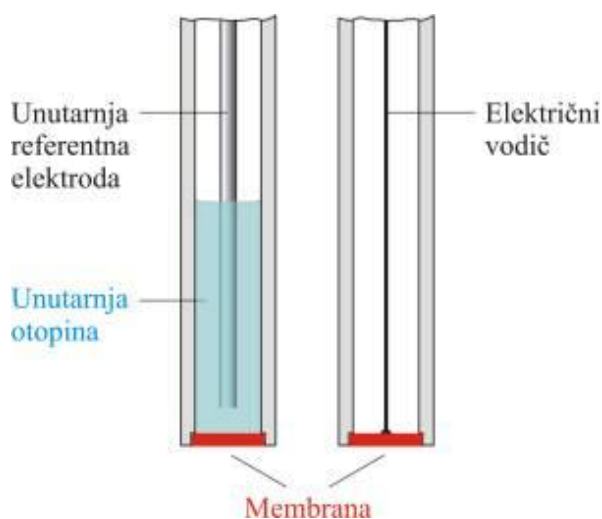
$$E_m = \frac{RT}{z_j F} \ln a_j$$

Membranske elektrode dijelimo s obzirom na sastav membrane:<sup>3</sup>

- 1) Elektrode s kristalnom membranom
  - a) Homogene membrane
  - b) Heterogene membrane
- 2) Elektrode s nekristalnom membranom
  - a) Staklene elektrode
  - b) Elektrode s mobilnim prenositeljem
- 3) Specijalne ionsko – selektivne elektrode
  - a) Elektrode za plinove
  - b) Enzimske elektrode

### 1) Elektrode s kristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom mogu biti homogene i heterogene. Membrana ovih elektroda sadrži slabo topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Selektivnost ovih membrana ovisna je o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli. Potencijal elektroda s kristalnom membranom nastaje kao posljedica stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Elektrode su selektivne na ione sadržane u membrani.<sup>3</sup>



**Slika 8.** Izgled elektrode s kristalnom membranom<sup>6</sup>

#### a) *Homogene membrane*

Kristalna je tvar kod ovih membrana načinjena od jednog spoja ili iz homogene smjese spojeva (npr.  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ ). Često se izrađuju membrane od smjese dvije ili više kristalnih tvari od kojih je samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koje s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Membrana od  $\text{Ag}_2\text{S}$  selektivna za ione  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  i druge ione koji tvore teško topljive spojeve bilo s ionima srebra ili sa sulfidnim ionima. U vodljivim membranama, odnosno u membranama koje sadrže  $\text{Ag}$  soli električni se kontakt ostvaruje izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane.<sup>3</sup>

### *b) Heterogene membrane*

Aktivna tvar je kod ovih elektroda dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijal najčešće se koriste silikonska guma ili polimerni materijali na bazi polietilena i dimetilpolisiloksana. Heterogene se membrane pripremaju miješanjem i prešanjem aktivnog materijala sa silikonskom gumom ili nekim drugim nosivim materijalom. Nakon otvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor nosača koji može biti stakleni ili plastični. Električni kontakt ostvaruje se preko unutrašnje elektrolitske otopine i unutrašnje referentne elektrode.<sup>2</sup>

### *2) Elektrode s nekristalnom membranom*

Elektrode s nekristalnom membranom sadrže ionske ili nenabijene čestice kao aktivne komponente membrana u inaktivnom nosaču koji može biti porozan (mikroporozni filter) ili neporozan (staklo, PVC).<sup>2</sup>

#### *a) Staklena elektroda*

Najpoznatija od svih elektroda s nekristalnom membranom je staklena elektroda korištena za mjerenje pH. Konstruirana je početkom 20. stoljeća. Sastoji se od Ag/AgCl elektrode u otopini klorovodične kiseline stalnog pH koja se nalazi unutar posudice tankih staklenih stjenki. Prilikom određivanja pH staklena se elektroda spaja s referentnom elektrodom radi mjerenja elektromotorne sile članka.<sup>3</sup>

Shematski prikaz članka:

**ZKE ||  $[\text{H}_3\text{O}^+] = a_1$  | staklena membrana |  $[\text{H}_3\text{O}^+] = a_2$ ,  $[\text{Cl}^-] = 1,0\text{M}$ , AgCl (zas.) | Ag**

$a_1$  = aktivitet vanjske otopine (nepoznati)

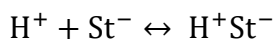
$a_2$  = aktivitet unutrašnje otopine (konstantan)

Membrane su izrađene od stakla specijalnog kemijskog sastava i pouzdane su do pH = 1. Membrane izrađene od litijevog stakla pouzdane su i iznad pH = 12. Vrijednost pH ne utječe na suha stakla pa se staklena elektroda prije mjerenja mora močiti u vodi.<sup>3</sup>

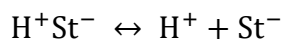
Staklene elektrode imaju veliki otpor pa je s njima moguće raditi samo pomoću vrlo osjetljivih instrumenata – pH-metra.<sup>3</sup>

Vodljivost same elektrode posljedica je kretanja natrijevih i vodikovih iona. Natrijevi kationi nose naboj u suhoj unutrašnjosti membrane dok se protoni gibaju u sloju gela.<sup>3</sup>

Slijedeće reakcije prikazuju vodljivost kroz dodatni sloj otopina – gel:

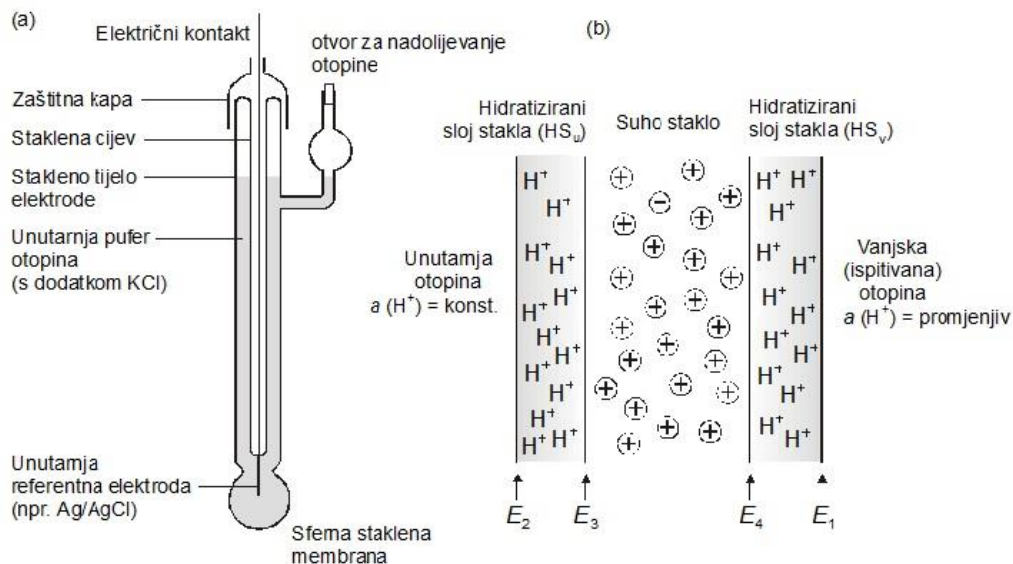


Odnosno:



1 = oznaka granice faza stakla i otopine analita

2 = oznaka granice faza unutrašnje otopine i stakla



**Slika 9.** Prikaz staklene elektrode (a) i presjek kroz staklenu membranu (b)<sup>3</sup>

Granični se potencijal ( $E_b$ ) sastoji od dvije razlike potencijala koje nastaju na granici faza gel – otopina i predstavlja razliku tih potencijala:

$$E_b = \Delta E_1 - \Delta E_2$$

$$\Delta E_1 = E_1 - E_4$$

$$\Delta E_2 = E_2 - E_3$$

Razlika potencijala ( $E_1$ ) određena je aktivitetom vodikovih iona u otopini analita ( $a_1$ ) te aktivitetom vodikovih iona na površini gela te se može smatrati mjerom pokretačke sile za reakciju adsorpcije vodikovih iona na površini gela.<sup>3</sup>

Razlika potencijala ( $E_2$ ) određena je aktivitetom vodikovih iona u unutrašnjoj otopini i u odgovarajućoj površini gela.<sup>3</sup>

Odnos između graničnog potencijala i dvaju aktiviteta vodikovih iona prikazujemo kao:

$$E_b = \Delta E_1 - \Delta E_2 = 0,0592 \log \frac{a_1}{a_2}$$

Iz jednadžbe je vidljivo da granični potencijal ovisi samo o aktivitetima vodikovih iona u otopinama s obje strane membrane. Aktivitet vodikovih iona u unutrašnjoj otopini je konstantan pa je tako granični potencijal ustvari mjera za aktivitet vodikovih iona u vanjskoj otopini. Kada bi se s obje strane staklene membrane postavile identične otopine, granični bi potencijal trebao iznositi nula. Navedena se situacija rijetko događa jer se javlja asimetrični potencijal koji se mijenja s vremenom.<sup>3</sup>

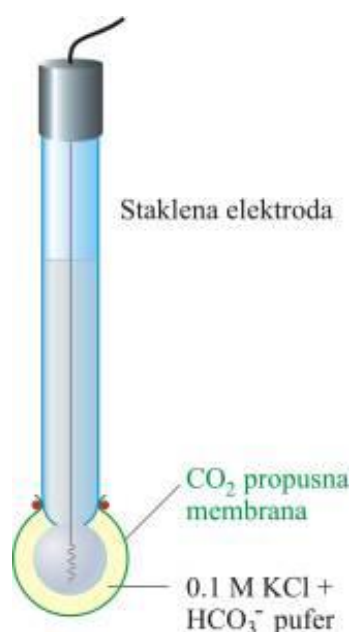


### 3) Specijalne ionsko-selektivne elektrode

Specijalne ionskoselektivne elektrode sadrže uglavnom dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitske otopine.<sup>3</sup>

#### a) Elektrode za plinove

Ove elektrode sadrže dvije membrane. Između hidroforne, za plin propusne membrane i membrane selektivne za ione (najčešće staklena membrana pH elektrode) nalazi se tanki sloj elektrolitne otopine u kojoj u interakciji s određenim plinom nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode. Potencijal elektrode proporcionalan je parcijalnom tlaku mjenog plina u uzorku.<sup>3</sup>



**Slika 10.** Prikaz elektrode za plinove<sup>6</sup>

#### b) Enzimske elektrode (biosenzori)

Princip rada ovih elektroda temelji se na specifičnom katalitičkom djelovanju biološke tvari za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Prostor između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme ispunjen je materijalom u kojem je imobiliziran enzim. Katalitičkim djelovanjem enzima na određenu molekulu vrstu, koja difundira u taj prostor iz ispitivanog uzorka, nastaje produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva.<sup>4</sup>

## 2. Eksperimentalni dio

## 2.1. Oprema i reagensi

Oprema korištena tijekom eksperimentalnog rada:

- Milivoltmetar, Mettler – Toledo Seven Excellence, SAD
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- Magnetska miješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- Analitička vaga, Mettler – Toledo, AT 261 ( $\pm 0,1$ g), Švicarska
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Millipore Simplicity, SAD
- Mikropipete, DragonMed, (100 – 1000)  $\mu$ L / (1-5) mL
- pH metar, Metrohm, 827, Njemačka
- Odmjerne tikvice, laboratorijske čaše, stakleni štapići, lijevci, pokrovnostakalca

Reagensi i otapala korišteni tijekom eksperimentalnog rada:

- Srebrov nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) Kemika, Hrvatska
- Perklorna kiselina ( $\text{HClO}_4$ ) Kemika, Hrvatska
- Natrijev klorid ( $\text{NaCl}$ ) Kemika, Hrvatska
- Natrijev nitrat ( $\text{NaNO}_3$ )
- Natrijev hidroksid ( $\text{NaOH}$ ) Kemika, Hrvatska

## 2.2. Priprema otopina

### Priprema pufera $\text{HClO}_4$ (pH =1, pH=2)

$$\rho = 1,67 \text{ kg dm}^{-3}$$

$$w = 70\%$$

$$M = 100,47 \text{ g mol}^{-1}$$

$$c = \frac{n}{V}$$

$$c = \frac{\frac{m}{M}}{V}$$

$$c = \frac{m_{\text{smj}} \cdot w}{M \cdot V_{\text{smj}}}$$

$$c = \frac{\rho \cdot w}{M}$$

$$c = \frac{1,67 \text{ kg dm}^{-3} \cdot 0,7}{100,47 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 1000$$

$$c = 11,64 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_1 = 11,64 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_1 = ?$$

$$c_2 = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_2 = 1 \text{ L}$$

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

$$V_1 = \frac{0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L}}{11,64 \text{ mol L}^{-1}}$$

$$V_1 = 8,59 \cdot 10^{-4} \text{ L}$$

$$V_1 = 859 \text{ }\mu\text{L}$$

Poželjno je staviti približnu količinu izračunate vrijednosti  $V_1$  te umjeravati pH-metrom s  $\text{HClO}_4$  ili  $\text{NaOH}$  ovisno o željenoj pH vrijednosti.

$$V(\text{ultračista voda}) = 1 \text{ L}$$

$$V(\text{HClO}_4) = 860 \mu\text{L}$$

a)  $860 \mu\text{L HClO}_4$  u 1L

$$\text{pH} \approx 2$$

Dodano  $\text{HClO}_4$  radi snižavanja pH vrijednosti do 1

b)  $860 \mu\text{L HClO}_4$  u 1 L

$$\text{pH} = 1,86$$

Dodano 10%  $\text{NaOH}$  radi povećanja pH vrijednosti do 2

### Otapanje $\text{NaNO}_3$ u puferu

Natrijev nitrat potrebno je otopiti u svakom puferu zbog održavanja konstantne ionske jakosti.

$$c(\text{NaNO}_3) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$M = M(\text{Na}) + M(\text{N}) + 3M(\text{O})$$

$$M = 22,99 + 14,001 + 3 \cdot 15,999$$

$$M = 84,99 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V = 1 \text{ L}$$

$$m = c \cdot M \cdot V$$

$$m = 8,50 \text{ g}$$

### Priprema standardne otopine kloridnih iona poznate koncentracije i pH vrijednosti:

Izračunatu masu kloridnih iona potrebno je otopiti u perklornom puferu radi dobivanja otopine poznate koncentracije i pH.

$$c(\text{NaCl}) = 0,1\text{molL}^{-1}$$

$$V = 500\text{mL} = 0,5\text{L}$$

$$M(\text{NaCl}) = M(\text{Na}) + M(\text{Cl})$$

$$M(\text{NaCl}) = 22,99 + 35,453$$

$$M(\text{NaCl}) = 58,443\text{gL}^{-1}$$

$$m(\text{NaCl}) = c \cdot M \cdot V$$

$$m(\text{NaCl}) = 0,1\text{molL}^{-1} \cdot 58,443\text{gmol}^{-1} \cdot 0,5\text{L}$$

$$m(\text{NaCl}) = 2,92\text{g}$$

Masa NaCl koju je potrebno otopiti u 250mL:

$$c(\text{NaCl}) = 0,1\text{molL}^{-1}$$

$$V = 250\text{mL}$$

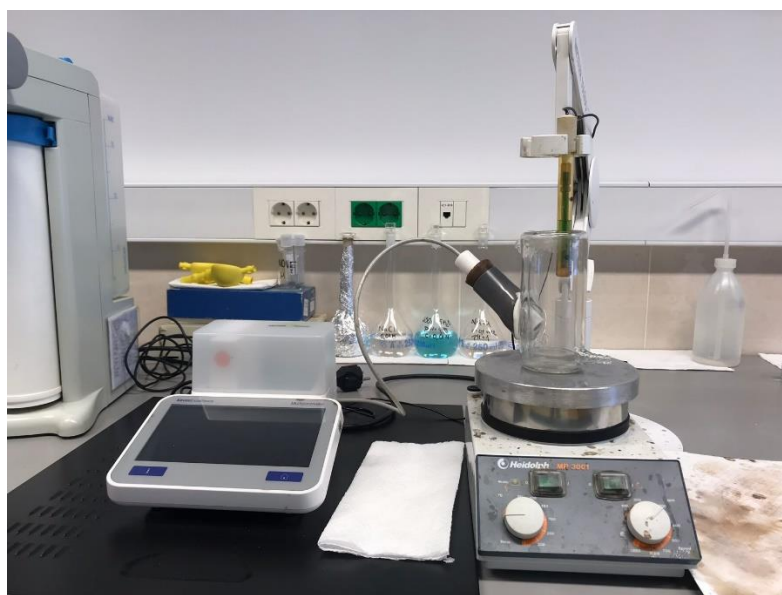
$$M = 58,443\text{gL}^{-1}$$

$$m = ?$$

$$m = c \cdot M \cdot V$$

$$m = 0,1\text{molL}^{-1} \cdot 58,443\text{gmol}^{-1} \cdot 0,25\text{L}$$

$$m = 1,4611\text{g}$$



**Slika 11.** Prikaz sustava za potenciometrijsko mjerenje

### 2.3. Postupak rada

Ionsko–selektivne membranske elektrode konstruirane su tako da njihov potencijal ovisi o aktivitetu jedne ionske vrste prisutne u otopini. U ovom su eksperimentalnom radu korištene tri isprešane membrane (M95; M97; M99) stavljene u tijelo elektrode.

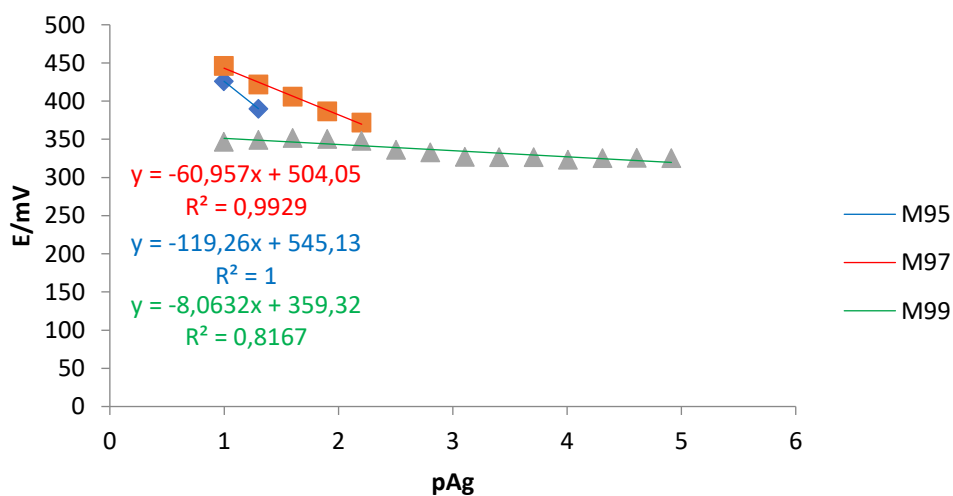
U membrane su stavljene nanočestice ZnO radi povećanja selektivnosti membrane. Testiranje membrana provodilo se na srebrove i kloridne ione. Mjerenja su za svaku od membrana izvršena pri  $\text{pH} = 1$  i  $\text{pH} = 2$  te su ponovljena dva puta. Testiranja su provedena na način da se u ćeliju pomoću mikropipete doda 50 mL  $\text{AgNO}_3$  te se spoje elektrode i uključi magnetska miješalica. Nakon stabilizacije potencijala očita se početna vrijednost kako bi se dobila krivulja umjeravanja. Metodom slijednog razrjeđivanja uzima se 25 mL otopine u kojoj se vršilo mjerenje te dodaje 25 mL pufera. Na isti je način rađeno i testiranje na kloridne ione u pripremljenoj otopini natrijevog klorida. Razrjeđenja i mjerenja su provedena do trenutka kad su se potencijali ustalili, odnosno dok se vrijednosti nisu razlikovale za jedan do dva mV.

## 2.4. Rezultati

- Rezultati odziva membrana M95; M97; M99 na  $\text{Ag}^+$  ione pri  $\text{pH} = 1$  prilikom prvog mjerenja:

**Tablica 1.** Izmjereni potencijal testiranja odziva na  $\text{Ag}^+$  ione

$[\text{Ag}^+]$	pAg	M95	t/s	M97	t/s	M99	t/s
$1 \times 10^{-1}$	1,00	426	7,0	446	125,0	346,9	125,0
$5,00 \times 10^{-2}$	1,29	390,1	14,0	422	59,0	349,3	73,0
$2,51 \times 10^{-2}$	1,60	391,2	12,0	405,8	20,0	351,7	20,0
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	391,3	36,0	386,5	123,0	350,8	35,0
$6,26 \times 10^{-3}$	2,20	389,3	19,0	372	73,0	347,9	7,0
$3,13 \times 10^{-3}$	2,50	385,5	55,0	363,2	50,0	336,3	86,0
$1,56 \times 10^{-3}$	2,80	382,4	58,0	354,9	33,0	333,1	18,0
$7,83 \times 10^{-4}$	3,11	379,7	53,0	349,9	199,0	327	7,0
$3,92 \times 10^{-4}$	3,41	378,3	13,0	344,5	33,0	326,7	67,0
$1,96 \times 10^{-4}$	3,71	378,6	22,0	340,7	35,0	326,9	10,0
$9,79 \times 10^{-5}$	4,01			339	18,0	323,4	10,0
$4,9 \times 10^{-5}$	4,31			340,1	140,0	325,6	128,0
$2,45 \times 10^{-5}$	4,61			347,1	29,0	325,7	42,0
$1,22 \times 10^{-5}$	4,91			338,7	126,0	325,5	94,0
$6,12 \times 10^{-6}$	5,21			337	224,0		
$3,06 \times 10^{-6}$	5,51			334,6	97,0		
$1,53 \times 10^{-6}$	5,81			335,7	119,0		



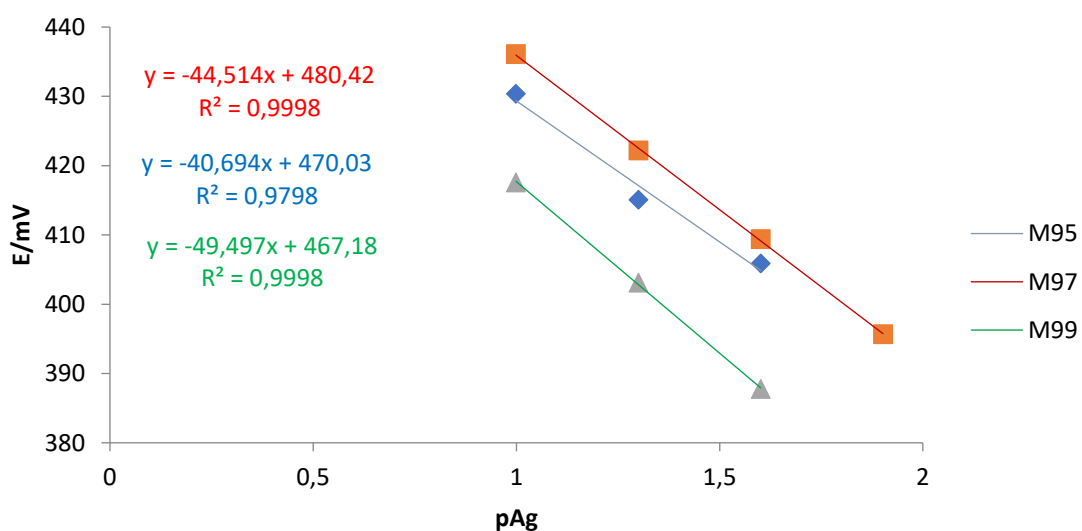
**Slika 12.** Prikaz testiranja odziva elektrode na  $\text{Ag}^+$



- Rezultati odziva membrana M95; M97; M99 na  $\text{Ag}^+$  ione pri  $\text{pH} = 1$  prilikom drugog mjerenja:

**Tablica 2.** Izmjereni potencijal testiranja odziva na  $\text{Ag}^+$  ione

$[\text{Ag}^+]$	pAg	M95	t/s	M97	t/s	M99	t/s
$1 \times 10^{-1}$	1,00	430,4	192,0	436,1	144,0	417,6	80,0
$5 \times 10^{-2}$	1,30	415,1	64,0	422,2	7,0	403,1	32,0
$2,50 \times 10^{-2}$	1,60	405,9	147,0	409,4	193,0	387,8	102,0
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	396,5	153,0	395,7	91,0	375,6	8,0
$6,26 \times 10^{-3}$	2,20	388,3	191,0	387,1	147,0	363,4	14,0
$3,13 \times 10^{-3}$	2,50	380,7	188,0	381,5	62,0	351,7	38,0
$1,56 \times 10^{-3}$	2,80	377,8	9,0	375,7	77,0	342,2	24,0
$7,83 \times 10^{-4}$	3,11	371	145,0	369,6	63,0	334,7	27,0
$3,92 \times 10^{-4}$	3,41	369	16,0	366,5	8,0	327,6	25,0
$1,96 \times 10^{-4}$	3,71	364,9	7,0	365,7	16,0	323,4	37,0
$9,79 \times 10^{-5}$	4,01	363,2	13,0	363,9	13,0	323,8	58,0
$4,90 \times 10^{-5}$	4,31	362,6	16,0	357,9	38,0	324,4	77,0
$2,45 \times 10^{-5}$	4,61	361,8	13,0	356	21,0		
$1,22 \times 10^{-5}$	4,91	364,1	114,0	357,7	58,0		

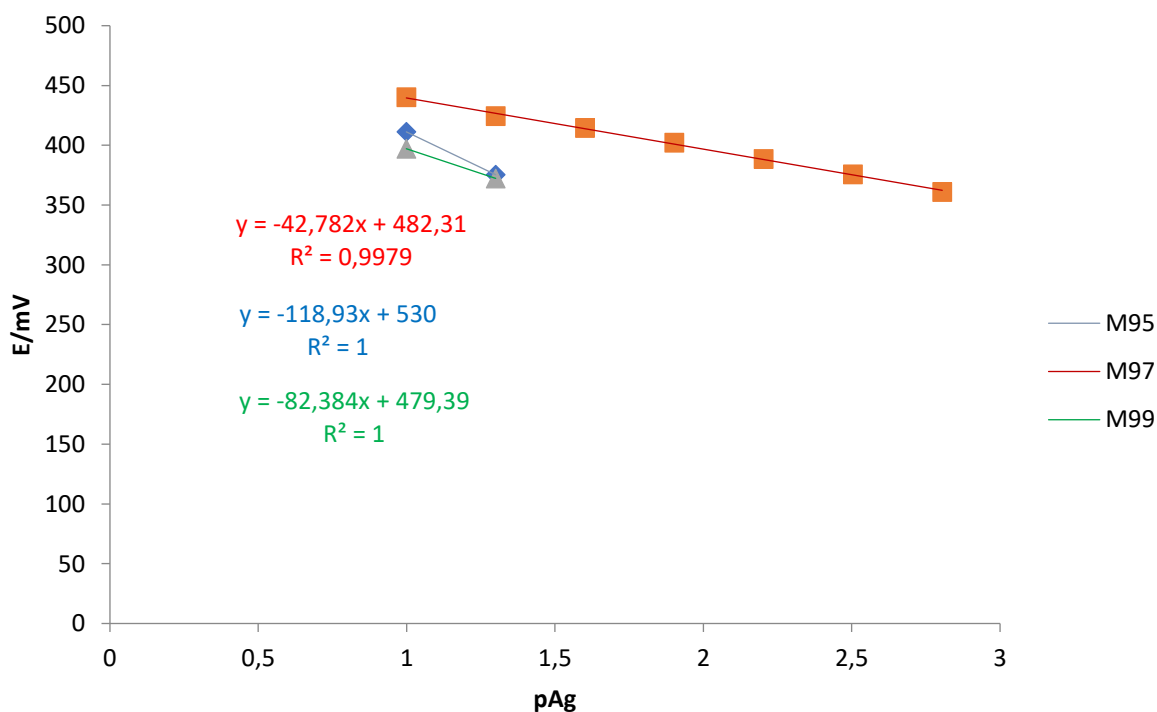


**Slika 13.** Prikaz testiranja odziva elektrode na  $\text{Ag}^+$

- Rezultati odziva membrana M95; M97; M99 na  $\text{Ag}^+$  ione pri  $\text{pH} = 2$  prilikom prvog mjerenja:

**Tablica 3.** Izmjereni potencijal testiranja odziva na  $\text{Ag}^+$  ione

$[\text{Ag}^+]$	pAg	M95	t/s	M97	t/s	M99	t/s
$1 \times 10^{-1}$	1,00	411,2	98,0	440,1	51,0	397,1	8,0
$5 \times 10^{-2}$	1,29	375,4	100,0	424,4	7,0	372,3	7,0
$2,50 \times 10^{-2}$	1,60	367	783,0	414,6	7,0	369	25,0
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	356,3	550,0	402,2	112,0	368,6	12,0
$6,26 \times 10^{-3}$	2,20	350,6	8,0	388,6	173,0	352,2	179,0
$3,13 \times 10^{-3}$	2,50	340,8	123,0	375,6	154,0	341,7	113,0
$1,56 \times 10^{-3}$	2,80	334	36,0	361,1	161,0	333,7	65,0
$7,83 \times 10^{-4}$	3,10	327,3	24,0	352,1	88,0	328,8	52,0
$3,92 \times 10^{-4}$	3,40	322,8	102,0	345,8	7,0	322,3	7,0
$1,96 \times 10^{-4}$	3,70	320,4	16,0	341,6	11,0	318	8,0
$9,79 \times 10^{-5}$	4,00	311,2	713,0	334,3	110,0	315,6	40,0

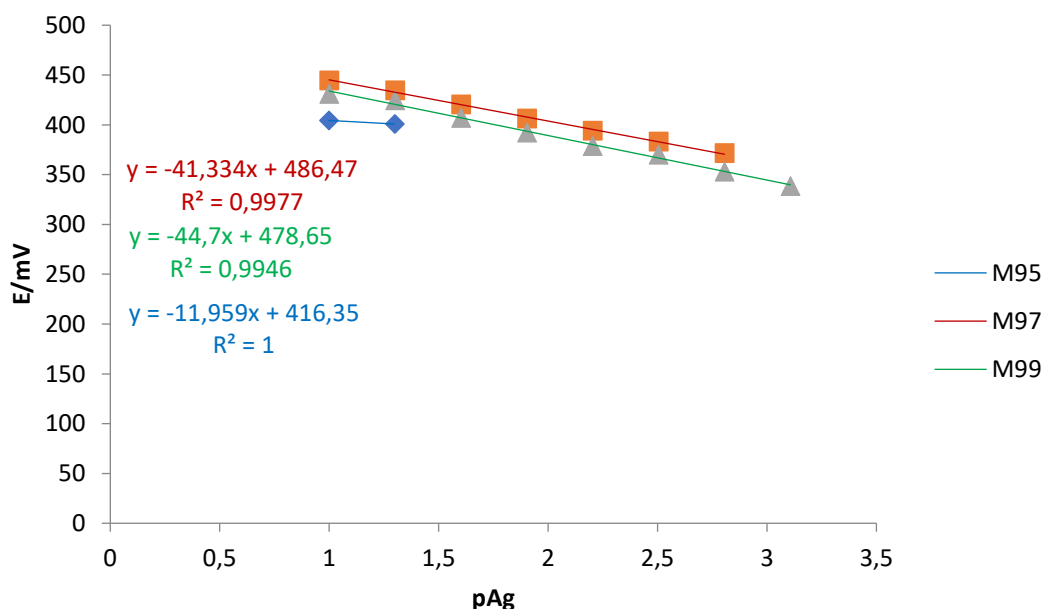


**Slika 14.** Prikaz testiranja odziva elektrode na  $\text{Ag}^+$

- Rezultati odziva membrana M95; M97; M99 na  $\text{Ag}^+$  ione pri  $\text{pH} = 2$  prilikom drugog mjerenja:

**Tablica 4.** Izmjereni potencijal testiranja odziva na  $\text{Ag}^+$  ione

$[\text{Ag}^+]$ 1	$[\text{Ag}^+]$ 2	pAg1	M95	t/s	pAg2	M97	t/s	M99	t/s
$1,00 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-1}$	1,00	404,4	48,0	1,00	444,5	77,0	431,1	11,0
$5,00 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-2}$	1,29	400,8	7,0	1,30	434,7	91,0	424,6	43,0
$2,50 \times 10^{-2}$	$2,50 \times 10^{-2}$	1,60	403,5	55,0	1,60	420,5	110,0	407	188,0
$1,25 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	402,7	58,0	1,90	406,2	211,0	392,1	206,0
$6,26 \times 10^{-3}$	$6,25 \times 10^{-3}$	2,20	398,3	60,0	2,20	394,1	233,0	378,6	218,0
$3,13 \times 10^{-3}$	$3,13 \times 10^{-3}$	2,50	388,5	123,0	2,50	383,2	220,0	369,9	82,0
$1,56 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-3}$	2,80	376,9	23,0	2,80	371,5	232,0	353	344,0
$7,83 \times 10^{-4}$	$7,82 \times 10^{-4}$	3,10	367,7	103,0	3,10	366,3	14,0	338,6	363,0
$3,92 \times 10^{-4}$	$3,91 \times 10^{-4}$	3,40	362,8	7,0	3,40	360,7	7,0	334,9	151,0
$1,96 \times 10^{-4}$	$1,95 \times 10^{-4}$	3,70	359,1	7,0	3,70	352	145,0	329,5	65,0
$9,79 \times 10^{-5}$	$9,77 \times 10^{-5}$	4,00	355,3	38,0	4,01	344,9	112,0	324,2	85,0
$4,90 \times 10^{-5}$	$4,89 \times 10^{-5}$	4,31	351,9	41,0	4,31	343,1	82,0	319,2	102,0
$2,45 \times 10^{-5}$	$2,44 \times 10^{-5}$	4,61	351	40,0	4,61	340,5	78,0	317	101,0
$1,22 \times 10^{-5}$	$1,22 \times 10^{-5}$	4,91	348	19,0	4,91	340,4	8,0	316,7	33,0
$6,12 \times 10^{-5}$	$6,11 \times 10^{-5}$	5,21	344,7	27,0	5,21				

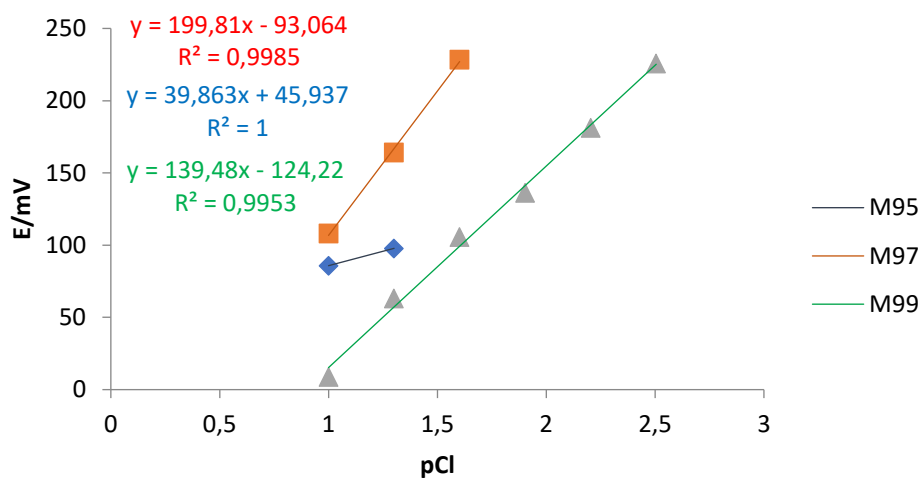


**Slika 14.** Prikaz testiranja odziva elektrode na  $\text{Ag}^+$

- **Rezultati odziva membrana M95; M97; M99 na  $\text{Cl}^-$  ione pri  $\text{pH} = 1$  prilikom prvog mjerenja:**

**Tablica 5.** Izmjereni potencijal testiranja odziva na  $\text{Cl}^-$  ione

$[\text{Cl}^-]$	pCl	M95	t/s	M97	t/s	M99	t/s
$1,00 \times 10^{-1}$	1,00	85,8	54,0	108,1	135,0	8,9	223,0
$5,00 \times 10^{-2}$	1,30	97,8	65,0	164,2	314,0	63,2	328,0
$2,50 \times 10^{-2}$	1,60	126,9	119,0	228,4	383,0	105,8	169,0
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	169,5	239,0	264,8	284,0	136,4	136,0
$6,25 \times 10^{-3}$	2,20	205,4	242,0	285,4	265,0	181,2	238,0
$3,12 \times 10^{-3}$	2,50	231,9	202,0	307,2	180,0	225,9	392,0
$1,56 \times 10^{-3}$	2,80	258,1	184,0	321,9	122,0	232,8	24,0
$7,81 \times 10^{-4}$	3,10	276,9	77,0	335,3	35,0	260,1	140,0
$3,91 \times 10^{-4}$	3,40	300,3	405,0	346,5	84,0	283,6	175,0
$1,95 \times 10^{-4}$	3,70	314,6	183,0	352,8	10,0	301,7	124,0
$9,77 \times 10^{-5}$	4,01	323,4	95,0	358,6	17,0	306,7	43,0
$4,88 \times 10^{-5}$	4,31	327,6	141,0	363,1	124,0	308,1	59,0
$2,44 \times 10^{-5}$	4,61	327	49,0	367,9	150,0	310,4	76,0
$1,22 \times 10^{-5}$	4,91	328	61,0			311,4	12,0
$6,10 \times 10^{-6}$	5,21	330,8	72,0			314,4	76,0
$3,05 \times 10^{-6}$	5,51	331,4	88,0			317,9	78,0
$1,53 \times 10^{-6}$	5,81					320,5	134,0
$7,63 \times 10^{-7}$	6,11					321,4	56,0

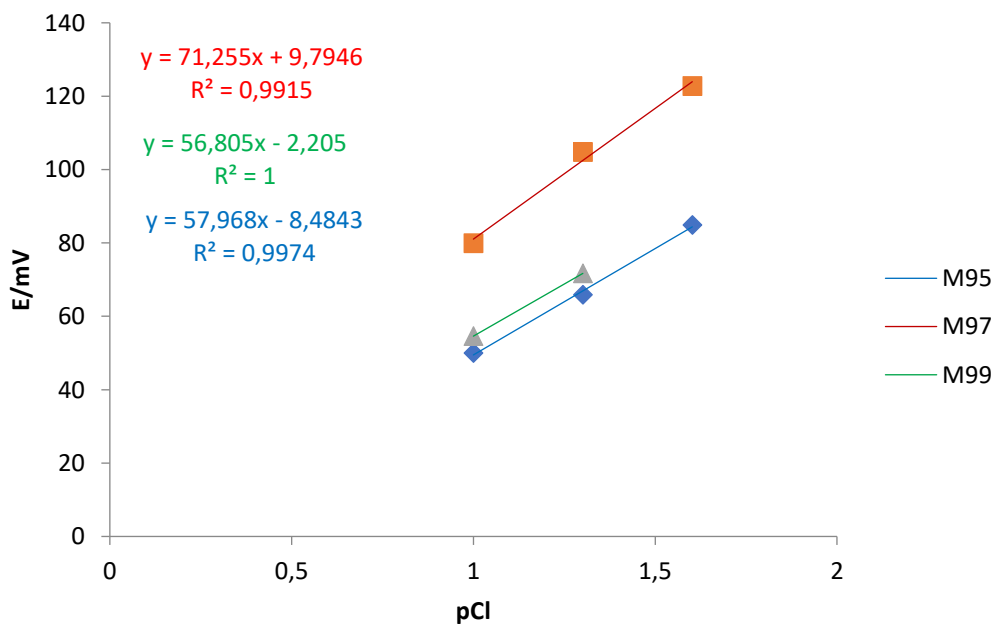


**Slika 15.** Prikaz testiranja odziva elektrode na  $\text{Cl}^-$

- Rezultati odziva membrana M95; M97; M99 na  $\text{Cl}^-$  ione pri  $\text{pH} = 1$  prilikom drugog mjerenja:

**Tablica 6.** Izmjereni potencijal testiranja odziva na  $\text{Cl}^-$  ione

$[\text{Cl}^-]$	pCl	M95	t/s	M97	t/s	M99	t/s
$1 \times 10^{-1}$	1,00	50,0	61,0	79,9	164,0	54,6	374,0
$5 \times 10^{-2}$	1,30	65,9	90,0	104,8	238,0	71,7	155,0
$2,5 \times 10^{-2}$	1,60	84,9	118,0	122,8	114,0	120,5	389,0
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	111,8	204,0	166,5	235,0	162,7	376,0
$6,25 \times 10^{-3}$	2,20	140,2	265,0	240,1	545,0	231,6	531,0
$3,12 \times 10^{-3}$	2,50	171,9	203,0	282,6	212,0	241,2	210,0
$1,56 \times 10^{-3}$	2,80	198,1	113,0	297,3	112,0	260,3	214,0
$7,81 \times 10^{-4}$	3,10	245,9	228,0	314,8	104,0	276,3	101,0
$3,91 \times 10^{-4}$	3,40	256,1	119,0	331,4	112,0	296,7	236,0
$1,95 \times 10^{-4}$	3,70	279	156,0	338,9	116,0	310,1	521,0
$9,77 \times 10^{-5}$	4,01	309,8	161,0	344,2	95,0	312,6	335,0
$4,88 \times 10^{-5}$	4,31	314,4	79,0	346,2	13,0	316,2	19,0
$2,44 \times 10^{-5}$	4,61	324,9	109,0	360,8	91,0		
$1,22 \times 10^{-5}$	4,91	321,7	40,0				

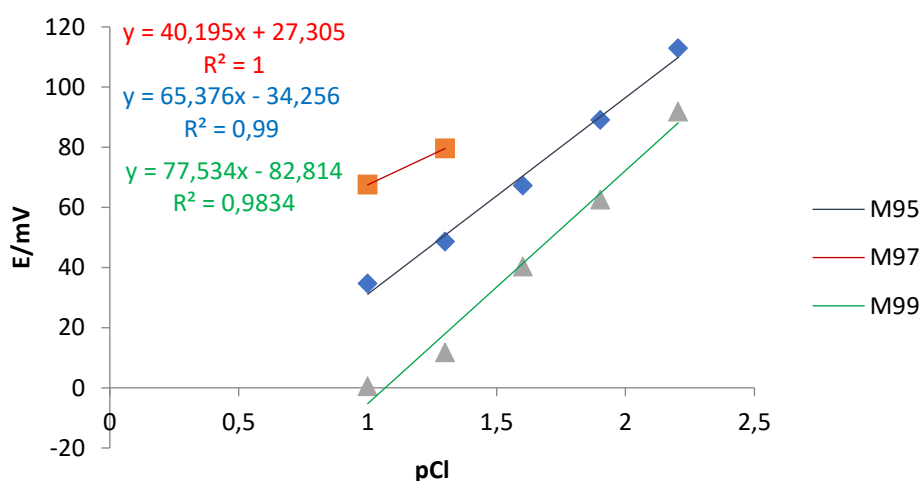


**Slika 16.** Prikaz testiranja odziva elektrode na  $\text{Cl}^-$

- **Rezultati odziva membrana M95; M97; M99 na  $\text{Cl}^-$  ione pri pH = 2 prilikom prvog mjerenja:**

**Tablica 7.** Izmjereni potencijal testiranja odziva na  $\text{Cl}^-$  ione

$[\text{Cl}^-]$	pCl	M95	t/s	M97	t/s	M99	t/s
$1 \times 10^{-1}$	1,00	34,7	7,0	67,5	116,0	0,5	22,0
$5 \times 10^{-2}$	1,30	48,6	35,0	79,6	38,0	11,8	90,0
$2,5 \times 10^{-2}$	1,60	67,2	141,0	103,5	101,0	40,3	211,0
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	89	45,0	132,1	163,0	62,6	138,0
$6,25 \times 10^{-3}$	2,20	112,9	129,0	175,7	475,0	91,8	146,0
$3,12 \times 10^{-3}$	2,50	155,2	293,0	214	280,0	126,5	186,0
$1,56 \times 10^{-3}$	2,80	179	75,0	240,9	75,0	173,9	229,0
$7,81 \times 10^{-4}$	3,10	206,5	121,0	270,3	113,0	211	150,0
$3,91 \times 10^{-4}$	3,40	236,3	184,0	293	95,0	247,7	169,0
$1,95 \times 10^{-4}$	3,70	255,8	8,0	307,5	56,0	284,7	390,0
$9,77 \times 10^{-5}$	4,01			320,9	32,0	283	63,0
$4,88 \times 10^{-5}$	4,31			330,9	78,0	290,7	1191,0
$2,44 \times 10^{-5}$	4,61			329,6	38,0	291,2	41,0
$1,22 \times 10^{-5}$	4,91			332,5	7,0	286,3	327,0
$6,1 \times 10^{-6}$	5,21			330,7	17,0		
$3,05 \times 10^{-6}$	5,51			335,2	329,0		
$1,53 \times 10^{-6}$	5,81			337,6	120,0		
$7,63 \times 10^{-7}$	6,11			336,6	47,0		

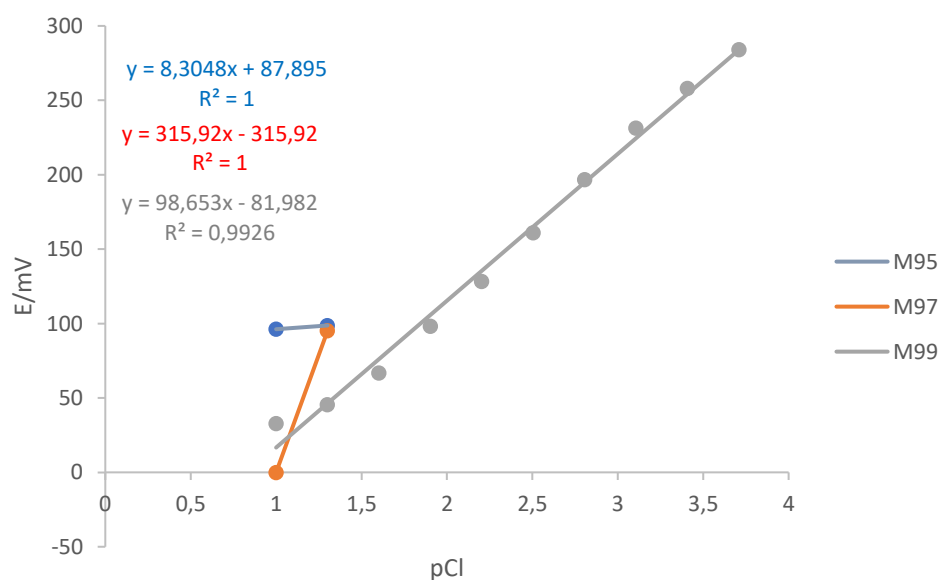


**Slika 17.** Prikaz testiranja odziva elektrode na  $\text{Cl}^-$

- Rezultati odziva membrana M95; M97; M99 na  $\text{Cl}^-$  ione pri pH = 2 prilikom drugog mjerenja:

**Tablica 8.** Izmjereni potencijal testiranja odziva na  $\text{Cl}^-$  ione

$[\text{Cl}^-]$	pCl	M95	t/s	M97	t/s	M99	t/s
$1 \times 10^{-1}$	1,00	96,2	98,0	0	8,0	32,9	83,0
$5 \times 10^{-2}$	1,30	98,7	23,0	95,1	127,0	45,5	194,0
$2,5 \times 10^{-2}$	1,60	128,1	415,0	116,9	186,0	66,8	163,0
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	182,4	584,0	163	601,0	98,2	296,0
$6,25 \times 10^{-3}$	2,20	231,8	424,0	197,8	382,0	128,3	318,0
$3,12 \times 10^{-3}$	2,50	267,4	332,0	234,5	313,0	161,1	363,0
$1,56 \times 10^{-3}$	2,80	293,3	313,0	256,6	121,0	196,8	468,0
$7,81 \times 10^{-4}$	3,10	307	143,0	293,4	230,0	231,3	294,0
$3,91 \times 10^{-4}$	3,40	323,9	195,0	315,7	446,0	258,1	179,0
$1,95 \times 10^{-4}$	3,70	334,2	175,0	324,1	21,0	284,1	199,0
$9,77 \times 10^{-5}$	4,01	338,5	7,0	330	40,0	298	100,0
$4,88 \times 10^{-5}$	4,31	339,6	19,0	333,9	38,0	306,5	66,0
$2,44 \times 10^{-5}$	4,61	341	16,0	336,7	33,0	311,8	20,0
$1,22 \times 10^{-5}$	4,91	341,5	14,0	339	41,0	314,4	43,0
$6,1 \times 10^{-6}$	5,21	342,6	17,0	338,2	21,0	316,9	38,0
$3,05 \times 10^{-6}$	5,51	339,8	146,0			318,2	17,0
$1,53 \times 10^{-6}$	5,81					319,9	19,0



**Slika 18.** Prikaz testiranja odziva elektrode na  $\text{Cl}^-$

### 3. Rasprava



Analitičke metode trebaju biti validirane kako bi se osigurala točnost i pouzdanost analitičkih podataka. Validacija analitičkih metoda je postupak kojim dokazujemo da naša metoda služi svrsi koju smo joj namijenili. Nakon toga slijedi utvrđivanje postupaka tj. planiraju se i provode eksperimenti čije rezultate treba prikupiti i prikazati kao dokaze o validnosti metode. Iako se samom validacijom ne mogu predvidjeti svi problemi koji se mogu javljati tijekom primjene metode, postupci razvoja i validacije metodom upućuju na one najčešće. Svakoј metodi pristupa se individualno, procjenjuje se što treba napraviti za dokaz svrhovitosti, pa je prihvaćeno osam osnovnih parametara tj. izvedbenih značajki analitičke metode:

- specifičnost/selektivnost
- linearnost
- radno područje
- preciznost (ponovljivost, međupreciznost, obnovljivost)
- istinitost
- granica određivanja ili kvantifikacije
- granica dokazivanja ili detekcije
- postojanost

Kombinacijom ovih parametara oblikuje se plan validacije za svaku metodu.

Ionsko-selektivne elektrode predstavljaju senzore temeljene na potenciometrijskim, amperometrijskim, konduktometrijskim tehnikama, premda se sam pojam odnosi na potenciometrijske senzore. Brzo su prihvaćene u analitičkoj kemiji zbog svoje jednostavnosti, ekonomičnosti i pouzdanosti, što uvelike smanjuje troškove i vrijeme analize i omogućava kontinuirano praćenje analita u nekom sustavu, te dobivanje informacija u realnom vremenu. Ionsko-selektivne elektrode kao elektrode reagiraju na aktivnost određenog iona (analita ili primarnog iona) u otopini. Daju brz odziv i široko koncentracijsko područje mjerenja.

Analizom dobivenih rezultata odziva membrana pri  $\text{pH} = 1$  i  $\text{pH} = 2$  utvrđeno je da membrane pokazuju slab odziv prema srebrovim i kloridnim ionima. U membrane su stavljene nanočestice ZnO te se pri niskim pH vrijednostima na površini membrane formira sloj  $\text{Zn}^+$  koji odbija katione  $\text{Ag}^+$ . Na slab odziv membrana mogu utjecati i ioni iz otopine koji će sudjelovati u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrane. Također, možemo pretpostaviti da homogenizacija praha prije prešanja membrane nije provedena ispravno ili pak suvišak određene ionske vrste dovodi do slabog odziva membrane. Kako bi se dobio detaljniji odgovor što bi mogao biti uzrok slabom odzivu potrebno je koristiti spektroskopske tehnike kao što su transmisijski elektronski mikroskop (TEM), skenirajući elektronski mikroskop (SEM), mikroskop atomskih sila (AFM), rendgenska difrakcija ili pak provesti voltametrijske pokuse sa svrhom kristalizacije reakcije koja se odvija na površini membrane.

Na osnovu ovih podataka dobivenih različitim spektroskopskim tehnikama moglo bi se utvrditi jesu li na površini membrane prisutne sve očekivane vrste u ovom slučaju (srebrovi kationi, kloridni ioni te nanočestice cinkovog oksida), te u kolikoj količini.

#### 4. Zaključak

Na osnovi provedenog ispitivanja ovim radom izvedeni su zaključci:

- Opisana potencijometrijska metoda određivanja  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iona ne pokazuje dobar odziv pri  $\text{pH} = 1$  i  $\text{pH} = 2$ .
- Daljnji razvoj eksperimentalnog mjerenja treba usmjeriti k razvoju pogodnijeg sustava membrane za dobivanje bolje selektivnosti određivanih  $\text{Ag}^+$  kationa i  $\text{Cl}^-$  iona, tj. nezaobilaznog parametra validacije kojom se dokazuje odziv analita od interesa. Ovim parametrom želimo dokazati da točno i specifično dokazujemo željene analite u prisustvu drugih komponenti u uzorku.

## 5. Literatura

1. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
2. M. Buzuk, *Doktorska disertacija*, 2010.
3. A. Prkić, *Doktorska disertacija*, 2013.
4. M. Metikoš – Huković, *Elektrokemija*, Zagreb, 2000.
5. J. Grbavac, *Priprema membrana  $BaSO_4 : Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2$ ,  $BaSO_4 : Ag_2S : PTFE = 2 : 1 : 2$  i potenciometrijsko određivanje pri  $pH=7$* , Završni rad, Split 2016.
6. [https://www.google.hr/search?q=potenciometrijski+senzori&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiqv2P1MzdAhWDkSwKHbTuCc0Q\\_AUICigB&biw=1366&bih=626](https://www.google.hr/search?q=potenciometrijski+senzori&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiqv2P1MzdAhWDkSwKHbTuCc0Q_AUICigB&biw=1366&bih=626) (14.09.2018.)